

Perfume cpd. - having fragrance similar to musk and sandalwood**Patent Number : JP55036423***International patents classification : A61K-007/46 C07C-029/14 C07C-033/12***• Abstract :**

JP55036423 A Cpd. of formula (I), and perfume compsn. contg. it, are claimed. (I) is produced by reducing aldehyde group of alpha,beta-unsatd. cpd. of formula (II) selectively. Reducing agent may be aluminium alcoholate or metal hydride. (I) has fragrance like musk and sandalwood.

• Publication data :

Patent Family : JP55036423 A 19800314 DW1980-17 *

JP81036176 B 19810822 DW1981-38

Priority n° : 1978JP-0109791 19780908

Covered countries : 1

Publications count : 2

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (TPER) TAIYO KORYO KK

• Accession codes :

Accession N° : 1980-30296C [17]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D10-A05 E10-E04F

Derwent Classes : D23 E15

• Update codes :

Basic update code : 1980-17

Equiv. update code : 1981-38

{

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—36423

⑩ Int. Cl.³
C 07 C 33/12
A 61 K 7/46
C 07 C 29/14

識別記号

府内整理番号
6742—4H
6755—4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月14日

発明の数 3
審査請求 有

(全4頁)

⑭ 香料化合物とその製造法並びに香料組成物

103

⑮ 特 願 昭53—109791

⑯ 出 願 昭53(1978)9月8日

⑰ 発明者 宮脇英昭

寝屋川市明徳町2丁目6の9~

⑮ 出願人 大洋香料株式会社

大阪市北区西天満4丁目5番10号

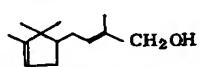
⑯ 代理人 弁理士 酒井一 外2名

明細書

1. 発明の名称 香料化合物とその製造法並びに
香料組成物

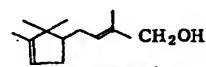
2. 特許請求の範囲

1) 式



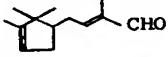
で示される化合物。

2) 式

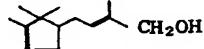


で示される化合物を含有して成る香料組成物。

3) 式



で示されるα, β不飽和化合物のアルデヒド基のみを選択的に還元することを特徴とする式



を有する化合物の製造法。

4) 還元剤がアルミニウムアルコラートである特許請求の範囲第3項記載の化合物の製法。

5) 還元剤が水素化金属化合物である特許請求の

範囲第3項記載の化合物の製法。

6) 前記アルミニウムアルコラートが、アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラート、アルミニウムプロピラート、アルミニウムイソブロピラート、アルミニウムブチラート、アルミニウムイソブチラートより成る群のうちから選れる特許請求の範囲第4項に記載の化合物の製法。

7) 前記水素化金属化合物がリチウムアルミニウムハイドライド、リチウムアルコキシアルミニウムハイドライド、ナトリウムアルミニウムハイドライド、ナトリウムエトキシアルミニウムハイドライド、マグネシウムアルミニウムハイドライド、ジアルキルアルミニウムハイドライドよりなる群のうちから選れ、この還元がジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラハイドロフラン、ジオキサン等のうちから選れる溶媒中で行われるようにした特許請求の範囲第3項または第5項に記載の化合物の製法。

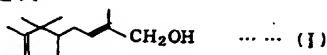
8) 還元剤がソジウムボロハイドライド、リチウム

E

ムボロハイドライド、ボタシウムボロハイドライド、アルミニウムボロハイドライドより成る群のうちから選れた水素化ホウ素化合物であり、還元がメチルアルコール、エチルアルコール、イソブロビルアルコール、のうちから選れる低級脂肪族アルコールまたは水-メチルアルコール、水-エチルアルコール、水-イソブロビルアルコールのうちから選れる低級脂肪族アルコール-水の混合物中で行わるようとした特許請求の範囲第3項に記載の化合物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は構造式



で示される新規化合物(I), 2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロヘンテニ-1-イール)-2-ブテン-1-オールの製造法並びにこの新規芳香性アルコールを含有する香料組成物に関する。

本発明の目的は潜在的なジャ香様の香氣と、強力な白檀様香氣とを併せ有し、且天然に存在する

-3-

-4-

アルデヒドC-12(MNA), 10%DPG	2
ゼラニウム油	4
グランオール	5
レモン油(エクストラ)	15
アミルサリシレート	1
新規香料化合物(I)	6
	100部

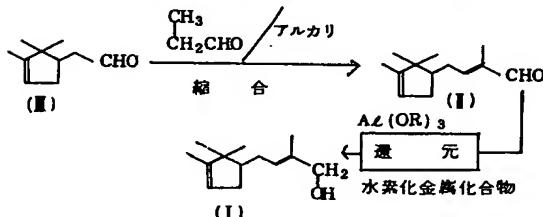
処方例-2

サンダルベース香料

成 分	重量部
α -メチルイオノン	6
バチュリー油(精製品)	5
ペチバー油(エクストラ)	4
アセチルセドレン	3.5
リナリルアセテート	1.2
ベルガモット油(合成精油)	6.5
ゼラニウム油	1.5
新規香料化合物(I)	30
	100部

本発明の製造法において新規香料化合物(I)は

下記反応式に従つて製造することができる。



カンフォレンアルデヒド(III)は公知の方法(J. B. Lewis; J. Org. Chem. 30, 4271 (1965)]により、 α -ビネンエボキンドの異性化で容易に製造できる。

総合生成物(II)は衆知のアルドール総合、即ちアルカリ性下にカンフォレンアルデヒド(III)とブロピオンアルデヒドの総合反応で得られる。

次の総合生成物(II)の還元反応は α , β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基のみを選択的に還元することが必要である。選択還元の還元剤としてはアルミニウムアルコラートまたは水素化金属化合物が好ましい。アルミニウムアルコラートを使用

-5-

-6-



する還元におけるアルミニウムアルコラートは、アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラート、アルミニウムプロピラート、アルミニウムイソブリラート、アルミニウムブチラート、アルミニウムイソブチラートより成る群のうちから選ばれるが、特にアルミニウムイソブリラートが収率の点で最も優れ好んで使用される。

また別法として水素化金属化合物を使用する還元において、水素化アルミニウム化合物を、例えばリチウムアルミニウムハイドライド、リチウムアルコキシアルミニウムハイドライド、ナトリウムアルミニウムハイドライド、ナトリウムエトキシアルミニウムハイドライド、マグネシウムアルミニウムハイドライド、ジアルキルアルミニウムハイドライドより成る群のうちから選んで使用する場合には溶媒は、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の不活性溶媒中で実施するのが好ましい。また還元剤が水素化ホウ素化合物、例えばソジウムボロハイドライド、リチウムボロハイドライド、

-7-

ポタシウムボロハイドライド、アルミニウムボロハイドライド等より成る群のうちから選ばれる場合、反応溶媒は低級脂肪族アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソブリルアルコールもしくは水性-アルコール、例えば水-メチルアルコール、水-エチルアルコール、水-イソブリルアルコール等の混合溶媒の中で実施するのがよい。

次に本発明香料化合物の製造例を示す。

実施例-1

2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロヘン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(I)の製造

温度計、還流冷却管、攪拌機及び滴下ロートを装備した2L容フラスコに4.0g水酸化ナトリウム水溶液20g、メチルアルコール800mlを仕込む。次に加熱して反応温度を45~50℃に保ち、激しくかきませながら滴下ロートよりカンフオレンアルデヒド450g(3.0モル)及びブロビオンアルデヒド522g(9.0モル)の混合物を約2時間の間に添加する。続いてメチルアルコールが還流



-8-

する程度に加熱し、約2時間かきませる。放置冷却後、塩析し、反応物を分液ロートに移し、ベンゼン200mlを用いる回抽出する。ベンゼン層を水洗し、乾燥後ベンゼンを留去する。残渣を減圧下に蒸留して沸点85~90℃/1mmHgの留分331gを得る。実収率73.5%に当る。新規化合物の物理恒数として ρ_{25}^{25} :0.9442, n_D^{25} :1.4899を得た。

実施例-2

2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロヘン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(I)の製造

a) アルミニウムアルコラートによる還元法

枝付蒸留器、攪拌機及び滴下ロートを装備した1L容フラスコに前記アルデヒド化合物(I)96g(0.5モル)、アルミニウムイソブリラート40.6g(0.2モル)、無水イソブリルアルコール500mlを仕込む。かきませながら加熱し還流させ、生成していくアセトンを留去する。4時間後、更に無水イソブリルアルコール200mlを加え、アセトンが完全に検出されなくなるまで加熱を続ける。冷却後、反応液に5%



-9-

硫酸を加えて加水分解し、分液ロートを用い、ベンゼン50mlで3回抽出する。ベンゼン層を水洗し、乾燥後ベンゼンを留去する。残渣を減圧下に蒸留して、沸点103~106℃/1mmHgの留分81.6gを得る。実収率85%に当る。

b) 水素化アルミニウム化合物による還元法

b-1) 水素化アルミニウム化合物による還元

温度計、攪拌機及び滴下ロートを装備した1L容フラスコに無水エチルエーテル500ml、リチウムアルミニウムハイドライド7.5g(0.2モル)を仕込む。次に激しくかきませながら滴下ロートより前記アルデヒド化合物(I)9.6g(0.5モル)を1時間の間に加える。その際反応フラスコは氷-食塩混合物で冷却し、反応温度を15~20℃に保つ。更に2時間室温でかきませた後、氷を加えて加水分解する。5%硫酸で水酸化アルミニウムを分解し、分液ロートを用い、エーテル50mlにより3回抽出しエーテル層を水洗し、乾燥後エーテルを留去する。残渣を減圧下に蒸留して沸点103



-10-

~ 106°C / 1 mm Hg の留分 88.3 g を得る。実収率 92% に当る。

b-2) 水素化ホウ素化合物による還元：

温度計、攪拌機を装備した 1 L 容フラスコに前記アルデヒド化合物 (II) 9.6 g (0.5モル)、エチルアルコール 200 mL を仕込む。次にソジウムボロハイドライド 9.45 g (0.2モル) を約 1 時間を要して添加する。その際反応フラスコは氷-食塩混合物で冷却し、反応温度を 15~20°C に保つ。更に室温で 2 時間かきませる。次に過剰のソジウムボロハイドライドをアセトンで分解する。反応液のエチルアルコールを留去し、5% 硫酸で分解し、ベンゼン 50 mL で回抽出する。残渣を減圧下に蒸留して沸点 103~106°C / 1 mm Hg の留分 86.4 g を得る。実収率 90% に当る。

新規芳香化合物 (I) の物理恒数として、 d_{25}^{25} : 0.9253, n_D^{25} : 1.4861 マススペクトル : M/e = 194, B-P = 43

赤外線スペクトル：



- // -

特開昭55-36423(4)
 CH_2OH (第一級アルコール)
 $\text{CH}_3 \text{CH}_3$ (gem-ジメチル基)

$3035 \text{ cm}^{-1}, 800 \text{ cm}^{-1} >\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (三置換二重結合)

核磁気共鳴スペクトル (60MC, CC₂Cl₄) :

0.83, 1.02 ppm each 3H, S, $>\text{C}-\text{CH}_3$
 1.66 " each 3H, S, $=\text{C}-\text{CH}_3$

3.90 " 2H, S, $=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

5.20 " 1H, m, $-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

5.39 " 1H, m, $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

を得た。

特許出願人 大洋香料株式会社

代理人弁理士 酒井 一

同 兼坂 順

同 兼坂 篤



- 12 -

明細書第 12 頁第 5 行目の化学式の

$\text{[C}(\text{CH}_3)_2]$ を $\text{[C}(\text{CH}_3)_2]$ と訂正する。

手続補正書(自発)

昭和 53 年 10 月 7 日

特許庁長官 舟谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年 特許 第 109791 号

2. 発明の名称 香料化合物とその製造法並びに香料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名(名跡) 大洋香料株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 番 20 号
 虎ノ門実業会館

氏名 弁理士 (8151) 酒井

電話番号 1516-7766 (ほか 2 名)

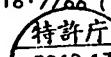
5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

(1) 願書の出願人の住所
 (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり



53.10.17

